

УДК 668.317

О СВЯЗЯХ, УЧАСТВУЮЩИХ В ОБРАЗОВАНИИ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ

В. Н. Извайлова, В. А. Пчелин, Самир Абу Али

Вопрос о природе связей, ответственных за образование трехмерной сетки студня в растворах желатины, до сих пор еще не решен [1]. Существующие взгляды противоречивы. Основная роль приписывается либо взаимодействию между полярными группами (солеобразным связям) [2], либо гидрофобным [3], либо водородным связям [4]. Считается также, что в студнеобразовании участвуют все перечисленные типы связей [1]. Эта, по нашему мнению, наиболее правильная точка зрения нуждается в дальнейшем развитии в смысле выделения роли отдельных типов связей в процессе структурообразования, чему и посвящена данная работа. Было изучено влияние на температуру плавления студней желатины концентрации, рН, ионной силы и мочевины. Температура плавления студней может служить мерой прочности связей молекул желатины друг с другом при образовании трехмерной сетки.

Опыты проводили на желатине марки «Фото», которую очищали и приводили к изоэлектрическому состоянию по методу Лёба [5]. Для определения температуры плавления студней желатины применяли в основном ранее разработанную методику [6] с тем отличием, что трубочки со студнями после заполнения желатиной хранили в герметично закрытых пробирках при 5°. Специальными опытами находили время, необходимое для установления постоянной температуры, после чего определяли температуру плавления.

Зависимость температуры плавления студней желатины от концентрации для изоэлектрического состояния представлена на рис. 1, из которого видно, что при хранении студня в течение суток (кривая 2) температура плавления выше, чем у студней, хранившихся один час после приготовления. Повышение температуры плавления связано с образованием трехмерной сетки студня, которое идет во времени и приводит к более прочной структуре [7]. Для тех же студней в процессе их плавления определяли удельное оптическое вращение. Величина удельного оптического вращения характеризовала конформационные превращения молекул желатины при изменении температуры [8]. Было показано, что при 35° для всех концентраций спиральная конформация молекул желатины полностью переходит в форму беспорядочного клубка.

Анализ данных рис. 1 показывает, что разбавленные студни плавятся до полного перехода спираль — клубок; у 20—25%-ных студней температура плавления совпадает с разрушением спирали, а у более концентрированных (30—50%-ных) студней температура плавления выше температуры полного перехода спираль — клубок.

Как уже указывалось, в образовании трехмерной структуры студней желатины могут участвовать связи трех типов. Все эти связи достаточно слабые, но различные по числу и по устойчивости к повышению температуры. Водородные связи разрушаются, а солевые ослабеваются при повышении температуры, тогда как гидрофобные, наоборот, усиливаются [9].

Для выяснения роли солевых связей и свободного заряда в процессе студнеобразования определяли температуру плавления студней тех же концентраций при pH от 2 до 11 как в отсутствие, так и в присутствии электролита, изменяющего ионную силу. Результаты представлены на рис. 2.

Кривая 1 для 0,6%-ного студня через 20 час. показывает, что в определенных зонах pH студень не обра-

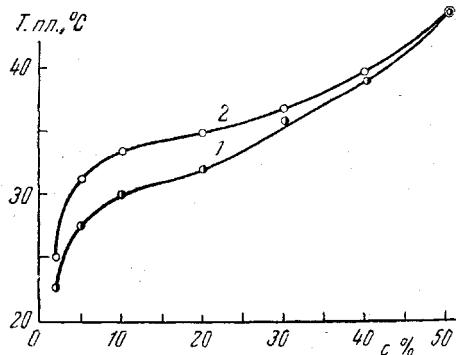


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры плавления студней желатины от концентрации (с) (изоэлектрическое состояние):

1 — через 1 час, 2 — через сутки (и четверо суток).

Рис. 2. Зависимость температуры плавления студней желатины от pH при различных концентрациях:

1 — 0,6%, через 20 час.; 2 — 0,6%, с 0,1 н. NaCl; 3 — 0,6%, через четверо суток (по данным [4]); 4 — 2%, через сутки; 5 — 2%, с 0,3 н. NaCl; 6 — 5%, студень с 0,3 н. NaCl; 7 — 5%, через сутки; 8 — 30%, через сутки; 9 — 50%, через сутки

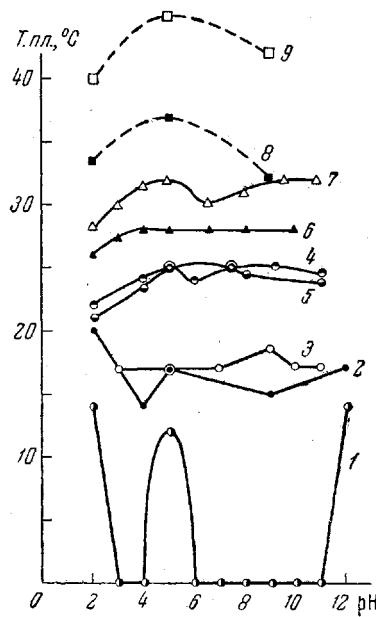


Рис. 2

зуется; однако уже через четверо суток (кривая 2) студень образуется при всех pH. Следовательно, одноименный заряд на молекуле замедляет образование студня, что также подтверждается кривой 3 для студня, выдержанного 20 час. с добавлением 0,1 н. NaCl. На кривой 4 представлена температура плавления 2%-ного студня. Видно, что при pH = 5 температура плавления (в кислой области) ниже, чем в изоэлектрической точке и в щелочной области, по-видимому, в связи с тем, что в кислой области свободный заряд выше, чем в щелочной [10].

Добавление NaCl (кривые 5 и 6 для 2 и 5%-ных студней) несколько понижает температуру плавления этих студней. Это связано с тем, что в присутствии соли улучшаются условия образования спиралей, что приводит к уменьшению числа межмолекулярных водородных связей.

Из всего сказанного ясно, что взаимодействие ионогенных групп вносит определенный вклад в образование студней желатины. Этот вклад не является, однако, основным.

Для выяснения роли водородных связей в образовании студня использовали мочевину, введение которой разрушает водородные связи.

Добавление 8 M мочевины к 2—20%-ным растворам желатины не приводило к застудневанию. Это свидетельствует о том, что образование таких студней обусловлено водородными связями [11].

На кривых 8 и 9 рис. 2 представлены данные для 30 и 50%-ных студней. Изменение pH в обе стороны от изоэлектрической точки понижает температуру плавления. Добавление 8 M мочевины не препятствует студнеобразованию, а приводит лишь к понижению температуры плавления. Для 30%-ного студня температура плавления понизилась с 37 до 30°, а для 40%-ного — с 40 до 30°. Определение удельного оптического вращения показало, что в этом случае все спирали молекул желатины разрушились и превратились, вероятно, в вытянутые нити, так как добавление мочевины препятствует образованию как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей. Следовательно, в студнях этой концентрации сильно возросла роль гидрофобных связей.

Таким образом, при низких концентрациях желатины в процессе студнеобразования большую роль играют связи между функциональными группами. У студней средней концентрации (от 2 до 20%) ответственными за студнеобразование являются как же и водородные связи, а у студней концентрации выше 20% контакты осуществляются, кроме того, и гидрофобными связями.

Выводы

1. Исследована температура плавления студней желатины с целью выяснения роли различных типов связей в процессе студнеобразования.
2. Для выяснения роли солевых связей и свободного заряда в процессе студнеобразования определялась температура плавления студней при различных pH в присутствии и в отсутствие электролита.
3. Для выяснения роли водородных связей изучалось влияние мочевины на температуру плавления студней.
4. Было показано, что при низких концентрациях желатины в процессе студнеобразования большую роль играют связи между функциональными группами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошликова, Успехи химии, 30, 517, 1961.
2. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 9, 367, 1947.
3. С. М. Липатов, Ж. общей химии, 3, 694, 1933; Физико-химия коллоидов. Госхимиздат, 1948.
4. I. Bello, H. Riese, I. Vinograd, J. Phys. Chem., 60, 1299, 1956; I. Bello, H. Riese, I. Vinograd, Biochim. Biophys. Acta, 57, 214, 222, 1962.
5. Ж. Лёб, Белки и теория коллоидных явлений. Гизлегпром, 1933, стр. 52.
6. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, Высокомолек. соед., 5, 1429, 1963.
7. П. А. Ребиндер, Л. В. Иванова-Чумакова, Г. И. Крусе, Коллоидн. ж., 18, 682, 1956.
8. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, Н. В. Григорьева, Докл. АН СССР, 151, 134, 1963.
9. H. Schelega, J. Biol. Chem., 237, 2506, 1962.
10. Р. Черняк, А. Г. Пасынский, Коллоидн. ж., 10, 245, 1948.
11. П. И. Зубов, З. Н. Журкина и В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 9, 109, 367, 1947.

GELATIN BONDS PARTICIPATING IN THE GELATINIZATION PROCESS

V. N. Izmailova, V. A. Pchelin, Samir Abou Ali

Summary

The melting points of gelatin gels have been determined over a wide range of concentrations from 0,6 to 50% and pH values from 2 to 11, in both the absence of electrolyte and the presence of NaCl changing the ionic strength. The effect of urea as a hydrogen bond rupturing agent has been investigated. The specific optical rotation of all the gels has also been measured to obtain data on the conformations of the gelatin molecules. Conclusions have been drawn as to the nature of the bonding taking place on gelatinization. At low gelatin concentrations an important part in the process is played by bonds between functional groups. With gels of medium concentration from 2 to 20%, hydrogen bonding is also responsible for the gelatinization. With gels of concentrations above 20% the association is also effected by hydrophobic bonds.